



REC'D 05 JUN 2001

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

10/030359

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

17 MAI 2001

Fait à Paris, le

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIÈGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30
<http://www.inpi.fr>





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 2E0899

REMISE DES PIÈCES DATE 4 MAI 2000 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0005701 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI - 4 MAI 2000		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Cabinet REGIMBEAU Conseils en Propriété Industrielle 20 Rue de Chazelles 75847 PARIS CEDEX 17 FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 238260 D18620 CT			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° / /	
ou demande de certificat d'utilité initiale		Date / /	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° / /	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE A ELECTROLYTE POLYMERIQUE COMPRENANT DES POLYMERES FLUORES			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation / / N° Pays ou organisation / / N° Pays ou organisation / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		BOLLORE	
Prénoms			
Forme juridique		SOCIETE ANONYME	
N° SIREN		304827900	
Code APE-NAF			
Adresse		ODET - ERGUE GABERIC - 29000 QUIMPER	
Rue			
Code postal et ville			
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 4 MAI 2000 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0005701		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 260899
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		238260 D18620 CT	
6 MANDATAIRE Nom Prénom Cabinet ou Société		Cabinet REGIMBEAU	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue Code postal et ville	20 Rue de Chazelles 75847 PARIS CEDEX 17	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 45 00 92 02	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 45 00 46 12	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		info@regimbeau.fr	
7 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. GUICHET	



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

certu
N° 11235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1 / 1
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260399

V s références pour ce dossier (facultatif) <u>238260 D18620 CT</u>			
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		<u>000 57 01</u>	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE A ELECTROLYTE POLYMERIQUE COMPRENANT DES POLYMERES FLUORES			
LE(S) DEMANDEUR(S) : BOLLORE : ODET - ERGUE GABERIC - 29000 QUIMPER - FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LASCAUD-Stéphane	
Prénoms			
Adresse	Rue	25, rue des Sablons - 77300 Fontainebleau - FRANCE	
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DESCHAMPS Marc	
Prénoms			
Adresse	Rue	14 rue Wolfarth - 29000 QUIMPER - FRANCE	
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
<u>M. Deschamps / 12 12 27</u>			

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
8, 10			X	04-08-00	09 AOUT 2000 - CN

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

ORIGINAL

1

L'invention concerne le domaine des générateurs électrochimiques, ou accumulateurs au lithium, rechargeables, du type comprenant au moins une électrode négative apte à fournir un cation lithium, un électrolyte polymérique alcalin et une électrode positive apte à incorporer l'espèce non
5 ionisée correspondant audit cation lithium.

L'invention concerne également les électrolytes polymériques utiles, notamment, pour la réalisation des générateurs électrochimiques selon l'invention.

Le fonctionnement d'un accumulateur au lithium met en jeu le
10 transfert par conduction ionique, par l'intermédiaire d'un électrolyte plastique ou liquide de cations lithium provenant de l'électrode négative ou "source" vers l'électrode positive ou "puits" pour l'espèce non ionisée correspondant au cation lithium.

Dans le cas des accumulateurs rechargeables dits secondaires, on
15 sait que ceux-ci doivent présenter lors des nombreux cycles charge/décharge une énergie spécifique quasiment constante.

En pratique, un accumulateur doit pouvoir subir plus de 500 cycles charge/décharge sans que l'énergie délivrée soit diminuée de façon significative.

20 Un problème pouvant affecter la constance de l'énergie délivrée au cours des cycles charge/décharge réside dans le dépôt imparfait du lithium sur l'électrode négative au lithium. On a constaté en effet que dans les accumulateurs au lithium, le dépôt de lithium lors de la recharge se produit de façon inhomogène, sous forme d'arborescences ou dendrites, qui donne
25 lieu à des courts-circuits locaux. Il est reconnu que ce phénomène prend naissance d'autant plus rapidement que la densité de courant est élevée. Ce phénomène limite la durée de vie des accumulateurs, c'est-à-dire le nombre de cycles charge/décharge.

L'utilisation d'un électrolyte polymérique pallie en partie à ce
30 problème.

En général, de tels accumulateurs au lithium résultent de la lamination / assemblage de trois films minces (assemblage tricouche) : un film d'électrode positive contenant un matériau électro-chimiquement actif,

un film d'électrolyte polymérique alcalin, notamment un polyéther, et d'un sel de lithium, et un film d'une électrode négative à base de lithium.

L'accumulateur est mis en circuit par un collecteur associé à l'électrode positive, l'électrode négative faisant elle-même office de collecteur.

L'épaisseur d'un tel accumulateur est de l'ordre de 30 à 300 μm , chacun des films d'électrode ayant une épaisseur de 10 à 100 μm . Il est à noter que l'électrolyte polymérique jouant essentiellement un rôle de transporteur de cations, son épaisseur peut être mince, notamment beaucoup plus mince que les électrodes auxquelles il se trouve associé.

Afin de limiter encore la formation de dendrites, on a proposé de modifier la surface de l'anode de lithium par de l'acide fluorhydrique (Takehara : 8ème congrès international de Nagoya 1996). Ce traitement de l'anode de lithium améliore sensiblement les performances des cellules, le fluor modifie la couche oxydée de la surface du lithium ce qui diminue la réactivité du lithium vis-à-vis de l'électrolyte.

On a également proposé d'incorporer du CO_2 (Z. Takehara et al, J. Power Sources, 43/44, 3 77 (1993)).

C'est par une voie tout à fait différente que les inventeurs ont résolu le problème exposé ci-dessus.

Un des objets de la présente invention est de proposer de nouveaux électrolytes polymériques permettant d'assurer de très nombreux cycles charge/décharge à énergie spécifique quasiment constante par la diminution notamment du phénomène d'arborescence lors du redépôt de lithium sur l'électrode négative de lithium.

Par ailleurs, ces nouveaux électrolytes polymériques sont de fabrication aisée et présentent d'excellentes propriétés mécaniques.

L'invention est basée sur l'observation que l'addition aux électrolytes polymériques, en plus éventuellement des charges usuelles, de polymères fluorés permettait d'atteindre les résultats recherchés et énumérés ci-dessus.

L'invention concerne donc en premier lieu un générateur électrochimique comprenant une électrode négative apte à fournir un cation

lithium, un électrolyte polymérique formé d'un matériau macromoléculaire dans lequel un sel de lithium ionisé est dissout et une électrode positive apte à incorporer l'espèce non ionisée correspondant audit cation lithium, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique comprend au moins un (le
5 cas échéant plusieurs) polymère(s) fluoré(s).

En l'état actuel de l'analyse du phénomène constaté expérimentalement semble que les composés fluorés réagissent selon une réaction acido-basique par la substitution des espèces contenant de l'oxygène (oxyde, hydroxyde carbonate) et/ou de l'azote par du fluor. Les
10 composés fluorés réagissent en particulier selon cette hypothèse avec l'hydroxyde de lithium et / ou l'oxyde de lithium.

Les polymères fluorés peuvent être de nature très diverses, mais on cite en particulier : PVDF, PHFP, PCTFE, PTFE, PVF₂, PVF

Bien entendu, un ou plusieurs polymères fluorés peuvent être
15 utilisés.

De préférence l'électrolyte polymérique alcalin comprend environ 0,1 à 20 % en masse de polymères fluorés, de préférence 0,5 à 10 % en masse.

Dans le cas de l'électrode négative, on peut avoir recourt à tout
20 composé capable de libérer un ion de lithium, à son interface avec l'électrolyte polymérique, de préférence une électrode de lithium. On pourrait également envisager l'utilisation d'une électrode composite et prévoir la présence d'un collecteur.

L'électrode positive selon une variante préférée peut consister en
25 un matériau composite, de préférence sensiblement homogène, de la matière active, d'un composé inerte à conduction électronique favorisant le transfert des charges électriques vers le collecteur tel que le graphite (ou le noir d'acétylène) et de l'électrolyte polymérique.

En ce qui concerne l'électrode positive, on fera appel à tout
30 composé mixte ou composé intercalaire comprenant des composés ou sels d'un métal de transition alcalin possédant une forte activité électronique à l'égard des métaux alcalins et susceptibles d'imposer à ceux-ci, lorsqu'ils

sont à l'état ionisé, un potentiel chimique faible vis-à-vis de celui qu'ils présentent lorsqu'ils se trouvent à l'état métallique.

Selon une variante avantageuse, l'électrode positive est une électrode composite comprenant du carbone, une matière active à base
5 d'un métal de transition et une matrice d'un électrolyte polymérique.

Parmi les matières actives, on peut citer avantageusement l'oxyde de vanadium, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de nickel, l'oxyde de cobalt, un mélange de ces matières actives.

Les électrolytes polymériques sont constitués d'un matériau
10 macromoléculaire à conduction ionique, formé au moins en partie par une solution polymérique d'un composé ionique lithié entièrement dissout au sein du matériau macromoléculaire polymérique plastique. De tels matériaux sont par exemple décrits dans le brevet européen n° 13 199. Les copolymères dérivés de l'oxyde d'éthylène sont les matériaux
15 macromoléculaires les plus couramment utilisés et ont déjà été décrits dans de nombreux documents.

Le terme "électrolyte polymérique" recouvre notamment les électrolytes polymériques solides ainsi que les électrolytes polymériques plastifiés par un solvant.

20 L'épaisseur de l'électrolyte polymérique est généralement comprise entre 5 et 100 μm et de préférence entre 5 et 50 μm .

En général de nombreux documents se rapportent à la préparation des constituants principaux de ces ensembles.

Le document FR-A-2 616 971 décrit par exemple la préparation
25 d'une électrode au lithium ou alliage lithié par laminage, tandis que les documents EP-A-0 285 476 et EP-A-0 357 859 décrivent la préparation d'une telle électrode par dépôt en phase fondue.

Les documents FR-A-2 442 512, FR-A-2 523 769, FR-A-2 542 322, FR-A-2 557 735, FR-A-2 606 216 et US-A-4 6290 944 décrivent diverses
30 formulations de l'électrolyte.

Le document FR-A-2 563 382 décrit diverses formulations de matériau de l'électrode positive à base de V_2O_5 et d'oxyde et sulfure métallique.

De préférence l'électrode positive aura une épaisseur comprise entre 10 et 150 μm et une proportion de matière active comprise entre 20 et 80 % en masse.

Très préférentiellement une épaisseur comprise entre 10 et 100 μm et une proportion de matière active comprise entre 25 et 65% en masse.

Afin de contrôler de façon encore plus efficace le phénomène d'arborescence, il a été trouvé de façon inattendue qu'il était avantageux qu'un composé antioxydant soit présent dans l'électrolyte polymérique.

Bien que cette quantité d'antioxydant puisse varier dans des proportions notables selon la nature du polymère utilisé, on utilisera avantageusement une proportion de composé antioxydant comprise entre 0,5 et 3 % par rapport à la masse de polymère. Il est bien évident que cet antioxydant devra être compatible avec ledit polymère.

Parmi les antioxydants convenant dans le cadre de la présente invention, on peut citer le chimassorb® 119, commercialisé par la société Ciba-Geigy. On peut également citer les dérivés de quinone ou d'hydroquinone, les antioxydants phénoliques.

Avantageusement, l'électrolyte polymérique comporte une proportion significative de magnésie entre 5 et 30 %, de préférence entre 8 et 25 % en masse.

L'invention concerne également de nouveaux électrolytes polymères utiles, notamment, pour la réalisation de générateurs électrochimiques selon l'invention, constitués d'un matériau macromoléculaire dans lequel un sel de lithium ionisé est dissout, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique comprend au moins un polymère fluoré.

La description ci-dessus relative au générateur électrochimique et concernant le matériau macromoléculaire, le composé ionique et les polymères fluorées s'appliquent à l'électrolyte polymérique selon l'invention.

Le polymère est de préférence un polyéther choisi dans le groupe constitué par les polymères résultant de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène ou d'autres oxyalkylènes.

Le mélange du polymère, du composé ionique, du ou des polymères fluorés et éventuellement la magnésie est effectué de manière connue selon les techniques couramment utilisées dans le domaine des polymères. Le film d'électrolyte est obtenu par extrusion, coextrusion avec
 5 les films d'électrode et de collecteur ou par enduction.

Outre l'arrêt de la propagation des dendrites lors de la première recharge, on constate que cet effet se prolonge sur une longue période.

D'autres caractéristiques, buts et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture des exemples qui vont suivre, et en
 10 regard du dessin annexé donné à titre d'exemple non limitatif.

Exemple 1

La figure unique est une vue schématique en coupe d'un générateur électrochimique.

On a représenté sur la figure unique la batterie 1 constitué par une
 15 électrode positive 2, un électrolyte 3 et une électrode négative au lithium 4, ces trois éléments étant réalisés selon l'invention et un collecteur 5 associé à l'électrode positive, l'électrode négative 4 au lithium jouant le rôle de collecteur.

L'électrode positive est une électrode composite comprenant un
 20 mélange d'oxyde de vanadium, d'électrolyte et de noir d'acétylène, à raison de 12 % en volume de noir d'acétylène.

L'électrolyte est constitué de 69.7 % de polyoxyde d'éthylène de
 masse moléculaire 300 000 dans lequel est mis en solution du trifluorosulfonylimidure de lithium en proportion telle que le rapport atomique
 25 oxygène/lithium soit égal à environ 20 (soit 17.6 %), de 9.8 % d'oxyde de magnésium, de 0.7% d'antioxydant (irganox) et de 2.2 % de copolymère PVDF/HFP.

L'électrode positive a une capacité d'environ 1 mAh/cm² pour une épaisseur de 60 µm.

30 L'épaisseur de l'électrode négative, dont la surface est bien uniforme, est de 50 µm et l'épaisseur du polymère électrolyte est de 50 µm.

Ledit générateur électrochimique après 300 cycles charge/décharge n'a pas présenté de variation significative de l'énergie spécifique.

Exemple 2

Dans cet exemple une comparaison est faite entre les performances de 2 générateurs. La batterie 2 est identique à la batterie 1 citée à l'exemple 1. La batterie 3 est constituée d'une électrode positive et d'une électrode négative identique à celle de la batterie 2. L'électrolyte de la batterie 3 est constitué de 71.3 % de polyoxyde d'éthylène de masse moléculaire 300 000 dans lequel est mis en solution du trifluorosulfonylimidure de lithium en proportion telle que le rapport atomique oxygène/lithium soit égal à environ 20 (soit 18 %), de 10 % d'oxyde de magnésium, de 0.7 % d'antioxydant (irganox). Son épaisseur est de 50 μm .

La seule différence entre ces 2 générateurs est la présence de copolymère PVDF/HFP que l'on trouve dans l'électrolyte de la batterie 2.

Ces deux batteries sont cyclées sous une densité de courant contrôlée. Le temps de charge est de 10 heures et le temps de décharge est de 5 heures. La densité de courant est augmentée progressivement jusqu'à atteindre la capacité maximale de la batterie ou à provoquer un court circuit dû à la formation d'une dendrite.

Dans le cas de la batterie 3 un court circuit apparaît lorsque la densité du courant de charge dépasse 0.1 mA/cm^2 . Dans le cas de la batterie 2 il est possible d'appliquer un courant de charge de 0.2 mA/cm^2 sans provoquer de court circuit. On atteint alors la capacité maximum de la batterie.

L'utilisation du polymère fluoré permet donc de charger la batterie sous des densités de courants plus importantes.

REVENDECATIONS

1. Générateur électrochimique (1) comprenant une électrode négative (4) apte à fournir un cation lithium, un électrolyte polymérique (3)
5 formé d'un matériau macromoléculaire dans lequel un sel de lithium ionisé est dissout et une électrode positive apte à incorporer l'espèce non ionisée correspondant audit cation lithium, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique comprend un ou plusieurs polymères fluorés.
2. Générateur électrochimique selon la revendication 1,
10 caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique alcalin comprend 0,1 à 20 % en masse de polymères fluorés.
3. Générateur électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique alcalin comprend 0,5 à 10 % en masse de polymères fluorés.
- 15 4. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le polymère fluoré est choisi dans le groupe comprenant les polymères suivants PVDF, PHFP, PCTFE, PTFE, PVF₂, PRVF.
5. Générateur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé
20 par le fait que l'électrode positive est en un matériau composite, de la matière active, d'un composé inerte à conduction électronique favorisant le transfert des charges électriques vers un collecteur, tel que le graphite ou le noir d'acétylène, et de l'électrolyte polymérique.
6. Générateur selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé
25 par le fait que l'électrode positive est constituée d'un composé mixte ou composé intercalaire comprenant des composés ou sels d'un métal de transition alcalin possédant une forte activité électronique à l'égard des métaux alcalins et susceptibles d'imposer à ceux-ci, lorsqu'ils sont à l'état ionisé, un potentiel chimique faible vis-à-vis de celui qu'ils présentent
30 lorsqu'ils se trouvent à l'état métallique.
7. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'électrode positive est une électrode composite

comprenant du carbone, une matière active à base d'un métal de transition et une matrice d'un électrolyte polymérique.

8. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 5 ou 7, caractérisé en ce que la matière active est choisie dans le groupe constitué par les oxydes de vanadium, de manganèse, de nickel, de cobalt, ou un mélange de ces matières actives.

9. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'électrode positive a une épaisseur comprise entre 10 et 150 μm et une proportion de matière active comprise entre 20 et 80 % en masse.

10. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'électrode positive a une épaisseur comprise entre 10 et 100 μm et une proportion de matière active comprise entre 25 et 65 % en masse.

11. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le matériau macromoléculaire de l'électrolyte polymérique est un polyether à base de polyoxyde d'éthylène ou de propylène, ou d'oxyalkylènes.

12. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'électrode négative est une électrode de lithium.

13. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique comprend de la magnésie, de préférence 5 à 30 % en masse, très avantageusement entre 8 et 25% en masse.

14. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le matériau macromoléculaire de l'électrolyte polymérique est formé par extrusion ou par co-extrusion avec les films d'électrodes.

15. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que l'électrolyte polymérique comprend un composé antioxydant.

16. Générateur électrochimique selon la revendication 15, caractérisé par le fait que la proportion de composé antioxydant est comprise entre 0,5 et 3% par rapport à la masse de polymère.

17. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé par le fait que l'oxydant est choisi dans le groupe comprenant les dérivés de quinone ou d'hydroquinone, les antioxydants phénoliques.

18. Electrolyte polymérique tel que défini aux revendications 1 à 17 utile, notamment, pour la réalisation de générateurs électrochimiques selon l'une des revendications 1 à 17.

ORIGINAL

CABINET REGIMBEAU
CONSEILS EN BREVETS
26, Avenue Kléber
75116 PARIS

REVENDECATIONS

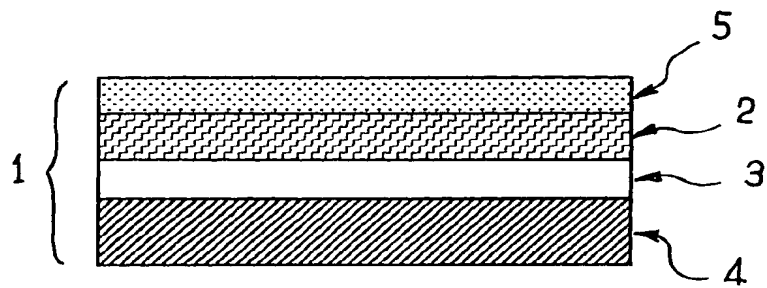
1. Générateur électrochimique (1) comprenant une électrode négative (4) apte à fournir un cation lithium, un électrolyte polymérique (3) formé d'un matériau macromoléculaire dans lequel un sel de lithium ionisé est dissout et une électrode positive apte à incorporer l'espèce non ionisée correspondant audit cation lithium, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique comprend un ou plusieurs polymères fluorés.
2. Générateur électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique alcalin comprend 0,1 à 20 % en masse de polymères fluorés.
3. Générateur électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique alcalin comprend 0,5 à 10 % en masse de polymères fluorés.
4. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le polymère fluoré est choisi dans le groupe comprenant les polymères suivants PVDF, PHFP, PCTFE, PTFE, PVF₂, PVF.
5. Générateur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'électrode positive est en un matériau composite, de la matière active, d'un composé inerte à conduction électronique favorisant le transfert des charges électriques vers un collecteur, tel que le graphite ou le noir d'acétylène, et de l'électrolyte polymérique.
6. Générateur selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'électrode positive est constituée d'un composé mixte ou composé intercalaire comprenant des composés ou sels d'un métal de transition alcalin possédant une forte activité électronique à l'égard des métaux alcalins et susceptibles d'imposer à ceux-ci, lorsqu'ils sont à l'état ionisé, un potentiel chimique faible vis-à-vis de celui qu'ils présentent lorsqu'ils se trouvent à l'état métallique.
7. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'électrode positive est une électrode composite

16. Générateur électrochimique selon la revendication 15, caractérisé par le fait que la proportion de composé antioxydant est comprise entre 0,5 et 3% par rapport à la masse de polymère.

17. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé par le fait que l'oxydant est choisi dans le groupe comprenant les dérivés de quinone ou d'hydroquinone, les antioxydants phénoliques.

18. Electrolyte polymérique formé d'un matériau moléculaire dans lequel un sel de lithium ionisé est dissout, et comprenant un ou plusieurs polymères fluorés, tel que défini aux revendications 1 à 17 utile, notamment, pour la réalisation de générateurs électrochimiques selon l'une des revendications 1 à 17.

1 / 1



CABINET REGIMBEAU
ORIGINAL